

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-106990

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月24日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	F I
H 0 1 L 21/304	3 2 1	H 0 1 L 21/304 3 2 1 P
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00 H
C 0 1 F 17/00		C 0 1 F 17/00 A
C 0 9 K 3/14	5 5 0	C 0 9 K 3/14 5 5 0 D

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平8-258778	(71) 出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22) 出願日	平成8年(1996) 9月30日	(72) 発明者	吉田 誠人 茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式 会社筑波開発研究所内
		(72) 発明者	寺崎 裕樹 茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式 会社筑波開発研究所内
		(72) 発明者	松沢 純 茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式 会社筑波開発研究所内
		(74) 代理人	弁理士 若林 邦彦

(54) 【発明の名称】 酸化セリウム研磨剤及び基板の研磨法

(57) 【要約】

【課題】  $\text{SiO}_2$  絶縁膜等の被研磨面を平坦に研磨する酸化セリウム研磨剤を提供する。

【解決手段】 TEOS-CVD法で作製した $\text{SiO}_2$  絶縁膜を形成させた $\text{Si}$ ウエハを、セリウム化合物水和物を $350^\circ\text{C}$ 以上 $500^\circ\text{C}$ 以下の温度で焼成して得られた酸化セリウム化合物を、粉碎処理を施し $600^\circ\text{C}$ 以上の温度で焼成して得られる酸化セリウム粒子を媒体に分散したスラリー研磨剤で研磨する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 セリウム化合物水和物を 350℃以上 500℃以下の温度で焼成して得られた酸化セリウム化合物を、粉砕処理を施し 600℃以上の温度で焼成して得られる酸化セリウム粒子を媒体に分散させたスラリーを含む酸化セリウム研磨剤。

【請求項 2】 スラリーが分散剤を含む請求項 1 記載の酸化セリウム研磨剤。

【請求項 3】 媒体が水である請求項 1 又は 2 記載の酸化セリウム研磨剤。

【請求項 4】 分散剤が水溶性有機高分子、水溶性陰イオン性界面活性剤、水溶性非イオン性界面活性剤及び水溶性アミンから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 2 記載の酸化セリウム研磨剤。

【請求項 5】 スラリーの pH が 7 以上 10 以下のスラリーである請求項 1 ～ 4 各項記載の酸化セリウム研磨剤。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 5 各項記載の酸化セリウム研磨剤で所定の基板を研磨することを特徴とする基板の研磨法。

【請求項 7】 所定の基板が SiO<sub>2</sub> 絶縁膜が形成された基板である請求項 6 記載の基板の研磨法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸化セリウム研磨剤及び基板の研磨法を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体装置の製造工程において、プラズマ-CVD、低圧-CVD等の方法で形成される SiO<sub>2</sub> 絶縁膜等無機絶縁膜層を平坦化するための化学機械研磨剤としてコロイダルシリカ系の研磨剤が一般的に検討されている。コロイダルシリカ系の研磨剤は、シリカ粒子を四塩化珪酸を熱分解する等の方法で粒成長させ、アンモニア等のアルカリ金属を含まないアルカリ溶液で pH 調整を行って製造している。しかしながら、この様な研磨剤は無機絶縁膜の研磨速度が充分な速度を持たず、実用化には低研磨速度という技術課題がある。

【0003】一方、フォトリソ用ガラス表面研磨として、酸化セリウム研磨剤が用いられている。酸化セリウム粒子はシリカ粒子やアルミナ粒子に比べ硬度が低く、したがって研磨表面に傷が入りにくいことから仕上げ鏡面研磨に有用である。また、酸化セリウムは強い酸化剤として知られるように化学的活性な性質を有している。この利点を活かし、絶縁膜用化学機械研磨剤への適用が有用である。しかしながら、フォトリソ用ガラス表面研磨用酸化セリウム研磨剤をそのまま無機絶縁膜研磨に適用すると、そのため絶縁膜表面に目視で観察できる研磨傷が入ってしまう。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、SiO<sub>2</sub> 絶

縁膜等の被研磨面を平坦に研磨することが可能な酸化セリウム研磨剤及び基板の研磨法を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の酸化セリウム研磨剤は、セリウム化合物水和物を 350℃以上 500℃以下の温度で焼成して得られた酸化セリウム化合物を、粉砕処理を施し 600℃以上の温度で焼成して得られる酸化セリウム粒子を媒体に分散させたスラリーを含むものである。

10 【0006】本発明の基板の研磨法は、上記の酸化セリウム研磨剤で所定の基板を研磨することを特徴とするものである。

【0007】本発明は、セリウム化合物水和物を 350℃以上 500℃以下で加熱処理することにより化合物を酸化し、その後均質に粉砕処理をし 600℃以上で再焼成することにより得られる均質な酸化セリウム粒子を使用することにより、研磨後の平坦性を良好にできることを見い出したことによりなされたものである。

【0008】

20 【発明の実施の形態】一般に酸化セリウムは、炭酸塩、硫酸塩、磷酸塩等のセリウム化合物を焼成することによって得られる。TEOS-CVD法等で形成される SiO<sub>2</sub> 絶縁膜は 1 次粒子径が大きく、かつ結晶歪が少ないほど、すなわち結晶性がよいほど高速研磨が可能であるが、研磨傷が入りやすい傾向がある。そこで、本発明で用いる酸化セリウム粒子は、あまり結晶性を上げないで作製される。また、半導体チップ研磨に使用することから、アルカリ金属およびハロゲン類の含有率は 1ppm 以下に抑えることが好ましい。

30 【0009】本発明において、酸化セリウム粒子を作製する方法として焼成法が使用できる。セリウム化合物の酸化温度が 300℃であることから、焼成温度は 600℃以上で行う。

【0010】本発明における酸化セリウムスラリーは、上記の方法により製造された酸化セリウム粒子を含有する水溶液又はこの水溶液から回収した酸化セリウム粒子、水及び必要に応じて分散剤となる組成物を分散させることによって得られる。ここで、酸化セリウム粒子の濃度には制限は無いが、懸濁液の取り扱い易さから 0.5 ～ 10 重量%の範囲が好ましい。また分散剤としては、金属イオン類を含まないものとして、アクリル酸重合体及びそのアンモニウム塩、メタクリル酸重合体及びそのアンモニウム塩、ポリビニルアルコール等の水溶性有機高分子類、ラウリル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸アンモニウム等の水溶性陰イオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリエチレングリコールモノステアレート等の水溶性非イオン性界面活性剤、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等の水溶性アミン類などが挙げられる。これらの分散剤の添加量は、スラリー中の粒子の分

散性及び沈降防止性などから酸化セリウム粒子100重量部に対して0.01重量部から5重量部の範囲が好ましく、その分散効果を高めるためには分散処理時に分散機の中に粒子と同時に入れることが好ましい。

【0011】これらの酸化セリウム粒子を水中に分散させる方法としては、通常の攪拌機による分散処理の他に、ホモジナイザー、超音波分散機、ボールミルなどを用いることができる。特に酸化セリウム粒子を1 $\mu$ m以下の微粒子として分散させるためには、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、媒体攪拌式ミルなどの湿式分散機を用いることが好ましい。また、スラリーのアルカリ性を高めたい場合には、分散処理時又は処理後にアンモニア水などの金属イオンを含まないアルカリ性物質を添加することができる。

【0012】本発明の酸化セリウム研磨剤は、上記スラリーをそのまま使用してもよいが、N、N-ジエチルエタノールアミン、N、N-ジメチルエタノールアミン、アミノエチルエタノールアミン等の添加剤を添加して研磨剤とすることができる。

【0013】本発明の酸化セリウム研磨剤が使用される無機絶縁膜の作製方法として、定圧CVD法、プラズマCVD法等が挙げられる。定圧CVD法によるSiO<sub>2</sub>絶縁膜形成は、Si源としてモノシラン：SiH<sub>4</sub>、酸素源として酸素：O<sub>2</sub>を用いる。このSiH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>系酸化反応を400℃程度以下の低温で行わせることにより得られる。高温リフローによる表面平坦化を図るためにリン：Pをドーブするときには、SiH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-PH<sub>3</sub>系反応ガスを用いることが好ましい。プラズマCVD法は、通常の熱平衡下では高温を必要とする化学反応が低温でできる利点を有する。プラズマ発生法には、容量結合型と誘導結合型の2つが挙げられる。反応ガスとしては、Si源としてSiH<sub>4</sub>、酸素源としてN<sub>2</sub>Oを用いたSiH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>O系ガスとテトラエトキシシラン（TEOS）をSi源に用いたTEOS-O<sub>2</sub>系ガス（TEOS-プラズマCVD法）が挙げられる。基板温度は250℃～400℃、反応圧力は67～400Paの範囲が好ましい。このように、本発明のSiO<sub>2</sub>絶縁膜にはリン、ホウ素等の元素がドーブされていても良い。

【0014】所定の基板として、半導体基板すなわち回路素子と配線パターンが形成された段階の半導体基板、回路素子が形成された段階の半導体基板等の半導体基板上にSiO<sub>2</sub>絶縁膜層が形成された基板が使用できる。このような半導体基板上に形成されたSiO<sub>2</sub>絶縁膜層を上記酸化セリウム研磨剤で研磨することによって、SiO<sub>2</sub>絶縁膜層表面の凹凸を解消し、半導体基板全面に渡って平滑な面とする。ここで、研磨する装置としては、半導体基板を保持するホルダーと研磨布（パッド）を貼り付けた（回転数を変更可能なモータ等を取り付けてある）定盤を有する一般的な研磨装置が使用できる。研磨布としては、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、

多孔質フッ素樹脂などが使用でき、特に制限がない。また、研磨布にはスラリーが溜まる様な溝加工を施すことが好ましい。研磨条件には制限はないが、定盤の回転速度は半導体が飛び出さない様に100rpm以下の低回転が好ましく、半導体基板にかけられる圧力は研磨後に傷が発生しない様に1kg/cm<sup>2</sup>以下が好ましい。研磨している間、研磨布にはスラリーをポンプ等で連続的に供給する。この供給量には制限はないが、研磨布の表面が常にスラリーで覆われていることが好ましい。

【0015】研磨終了後の半導体基板は、流水中で良く洗浄後、スピンドライヤ等を用いて半導体基板上に付着した水滴を払い落としてから乾燥させることが好ましい。このようにして平坦化されたSiO<sub>2</sub>絶縁膜層の上に、第2層目のアルミニウム配線を形成し、その配線間および配線上に再度上記方法によりSiO<sub>2</sub>絶縁膜を形成後、上記酸化セリウム研磨剤を用いて研磨することによって、絶縁膜表面の凹凸を解消し、半導体基板全面に渡って平滑な面とする。この工程を所定数繰り返すことにより、所望の層数の半導体を製造する。

【0016】本発明の酸化セリウム研磨剤は、半導体基板に形成されたSiO<sub>2</sub>絶縁膜だけでなく、所定の配線を有する配線板に形成されたSiO<sub>2</sub>絶縁膜、ガラス、窒化ケイ素等の無機絶縁膜、フォトマスク・レンズ・プリズムとうの光学ガラス、ITO等の無機導電膜、ガラス及び結晶質材料で構成される光集積回路・光スイッチング素子・光導波路、光ファイバーの端面、シンチレータ等の光学用単結晶、固体レーザ単結晶、青色レーザ用LEDサファイア基板、SiC、GaP、GaAs等の半導体単結晶、磁気ディスク用ガラス基板、磁気ヘッド等を研磨するために使用される。このように本発明において所定の基板とは、SiO<sub>2</sub>絶縁膜が形成された半導体基板、SiO<sub>2</sub>絶縁膜が形成された配線板、ガラス、窒化ケイ素等の無機絶縁膜、フォトマスク・レンズ・プリズムとうの光学ガラス、ITO等の無機導電膜、ガラス及び結晶質材料で構成される光集積回路・光スイッチング素子・光導波路、光ファイバーの端面、シンチレータ等の光学用単結晶、固体レーザ単結晶、青色レーザ用LEDサファイア基板、SiC、GaP、GaAs等の半導体単結晶、磁気ディスク用ガラス基板、磁気ヘッド等を含む。

【0017】

【実施例】

（酸化セリウム粒子の作製）炭酸セリウム水合物の熱分析を行ったところ、100℃で結晶水が昇華し、300℃で酸化反応が起こることを確認した。そこで、炭酸セリウム水合物（99.9%）600gを白金製の容器に入れ、400℃で2時間空气中で焼成することにより黄白色の粉末を得た。この粉末をX線回折法により同定したところ、酸化セリウムであることを確認した。さらに透過型電子顕微鏡で観察したところ、1次粒子径が10

nmで粒子形状が球状で、また粒子径がそろっていた。ただし、ところどころで凝集していた。そこで、この粉末をボールミル法で均質になるように粉碎を行った。この粉末について800℃で2時間再度焼成した。この粉末をX線回折法で相同定を行ったところ酸化セリウムであることを確認した。また、透過型電子顕微鏡により1次粒子径が200nmで、粒子径がそろっていることを確認した。

【0018】(酸化セリウムスラリーの作製) 上記の酸化セリウム粉末80gを脱イオン水800g中に分散して、これにポリアクリル酸アンモニウム塩8gを添加後、遊星ボールミル(フリッチェ社製、商品名P-5型)を用いて2300rpmで30分間分散処理を施すことにより、乳白色の酸化セリウムスラリーを得た。このスラリーpHはそれぞれ9.2であった。スラリーの粒度分布を調べたところ(Master Sizer製)、平均粒子径がそれぞれ210nm小さく、その半値幅もともに100nmと比較的分布も狭いことがわかった。このことから、1次粒子で単分散していることを確認した。

【0019】(絶縁膜層の研磨) 保持する基板取り付け用の吸着パッドを貼り付けたホルダーにTEOS-プラズマCVD法で作製したSiO<sub>2</sub>絶縁膜を形成させたSiウエハをセットし、多孔質ウレタン樹脂製の研磨パッドを貼り付けた定盤上に絶縁膜面を下にしてホルダーを載せ、さらに加工加重が160g/cm<sup>2</sup>になるように重しを載せた。定盤上に上記の酸化セリウムスラリー(固形分: 2.5wt%)を35cc/minの速度で

滴下しながら、定盤を30rpmで3分間回転させ、絶縁膜を研磨した。研磨後ウエハをホルダーから取り外して、流水で良く洗浄後、超音波洗浄機によりさらに20分間洗浄した。洗浄後、ウエハをスピンドライヤーで水滴を除去し、120℃の乾燥機で10分間乾燥させた。光干渉式膜厚測定装置を用いて、研磨前後の膜厚変化を測定した結果、この研磨により900nmの絶縁膜が削られた。それぞれのスラリーの研磨後、ウエハ全面に渡って均一の厚みになっていることがわかった。また、目視では絶縁膜表面には傷が見られなかった。

#### 【0020】比較例

炭酸セリウム水和物(99.9%)600gを800℃で2時間で焼成した。この粉末をX線回折法で相同定を行ったところ酸化セリウムであることを確認した。また、透過型電子顕微鏡により1次粒子径が200nmである粒子が数で90%存在したが、10nm程度の球形の微粒子も同時に存在することがわかった。実施例と同一条件でスラリーを作製した。スラリーの粒度分布を調べたところ(Master Sizer製)、平均粒子径がそれぞれ270nmと実施例と比べわずかに大きく、その半値幅もともに300nmと分布も実施例よりブロードであることがわかった。実施例と同一条件でTEOS-CVD法で作製したSiO<sub>2</sub>絶縁膜を研磨したところ、目視では傷が見られなかったが、3分間の研磨で640nmと実施例に比べ絶縁膜が削れなかった。

#### 【0021】

【発明の効果】本発明の研磨剤により、SiO<sub>2</sub>絶縁膜等の被研磨面を平坦に研磨することが可能となる。

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-106990

(43)Date of publication of application : 24.04.1998

(51)Int.Cl.

H01L 21/304

B24B 37/00

C01F 17/00

C09K 3/14

(21)Application number : 08-258778

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 30.09.1996

(72)Inventor : YOSHIDA MASATO  
TERASAKI HIROKI  
MATSUZAWA JUN

## (54) CERIUM OXIDE ABRASIVE MATERIAL AND POLISHING METHOD OF SUBSTRATE

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To polish evenly the surface of an SiO<sub>2</sub> insulating film or the like by a method where cerium compound hydrate is burned in a prescribed range of temperature, and the obtained cerium compound is ground and burned at a temperature of at least a specific value to obtain abrasive agent.

SOLUTION: Cerium compound hydrate is heat-treated at temperatures of 350-500°C to be oxidized. Cerium compound to be subjected to the treatment is ground and burned again at temperatures of at least 600°C again into homogeneous cerium oxide particle. A prescribed substrate is polished with the cerium oxide abrasive agent. The polished surface of an SiO<sub>2</sub> insulating film or the like can be polished evenly with the above abrasive agent.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Field of the Invention]** This invention offers a cerium oxide abrasive material and the method of grinding a substrate.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** It sets to the production process of a semiconductor device conventionally, and they are plasma CVD and low voltage. - Generally the abrasive material of a colloidal silica system is examined as a chemical machinery abrasive material for carrying out flattening of the inorganic insulator layer layer, such as SiO<sub>2</sub> insulator layer formed by approaches, such as CVD. The abrasive material of a colloidal silica system carries out grain growth of the silica particle by the approach of pyrolyzing a silicic acid tetrachloride, and is manufacturing by performing pH adjustment with the alkali solution which does not contain alkali metal, such as ammonia. However, the polish rate of an inorganic insulator layer does not have sufficient rate, but such an abrasive material has a technical technical problem called a low polish rate in utilization.

**[0003]** On the other hand, the cerium oxide abrasive material is used as glass surface polish for photo masks. A cerium oxide particle has a low degree of hardness compared with a silica particle or an alumina particle, therefore since a blemish cannot go into a polish front face easily, it is useful to finishing mirror polishing. Moreover, cerium oxide has the activity chemically property so that it may be known as a strong oxidizer. Taking advantage of this advantage, application to the chemical machinery abrasive material for insulator layers is useful. However, if the glass surface polishing-acids-ized cerium abrasive material for photo masks is applied to inorganic insulator layer polish as it is therefore, a visually observable polish blemish will go into an insulator layer front face.

**[0004]**

**[Problem(s) to be Solved by the Invention]** This invention offers the cerium oxide abrasive material which can grind polished surfaces-ed, such as SiO<sub>2</sub> insulator layer, evenly, and the method of grinding a substrate.

**[0005]**

**[Means for Solving the Problem]** The cerium oxide abrasive material of this invention contains the slurry distributed through the cerium oxide particle which performs grinding processing, and is calcinated and obtained [ processing ] at the temperature of 600 degrees C or more in the cerium oxide compound which calcinated the cerium compound hydrate at 350-degree-C or more temperature of 500 degrees C or less, and was obtained.

**[0006]** The method of grinding the substrate of this invention is characterized by grinding a substrate predetermined by the above-mentioned cerium oxide abrasive material.

**[0007]** This invention is made by having found out that surface smoothness after polish could be made good by using the homogeneous cerium oxide particle obtained by oxidizing a compound, carrying out grinding processing to homogeneity after that, and re-calcinating above 600 degrees C by heat-treating a cerium compound hydrate below 350 degrees C or more 500 degrees C.

**[0008]**

**[Embodiment of the Invention]** Generally cerium oxide is obtained by calcinating cerium compounds, such as a carbonate, a sulfate, and an oxalate. Although high-speed polish is so possible that crystallinity is so good that SiO<sub>2</sub> insulator layer formed with a TEOS-CVD method etc. has large primary particle diameter and there is little crystal distortion, there is an inclination for a polish blemish to tend to enter. Then, the cerium oxide

particle used by this invention is produced without raising crystallinity not much. Moreover, since it is used for semiconductor chip polish, as for the content of alkali metal and halogens, it is desirable to hold down to 1 ppm or less.

[0009] In this invention, the calcinating method can be used as an approach of producing a cerium oxide particle. Since the oxidation temperature of a cerium compound is 300 degrees C, burning temperature is performed above 600 degrees C.

[0010] the cerium oxide particle, the water, and the need of having collected the cerium oxide slurries in this invention from the water solution containing the cerium oxide particle manufactured by the above-mentioned approach, or this water solution -- responding -- dispersants -- it is obtained by distributing a constituent. Here, although there is no limit in the concentration of a cerium oxide particle, 0.5 - 10% of the weight of the range is desirable from the ease of dealing with it of suspension. Moreover, as a dispersant, water-soluble amines, such as water-soluble nonionic surfactants, such as water-soluble anionic detergents, such as water-soluble organic giant molecules, such as an acrylic-acid polymer and its ammonium salt, a methacrylic-acid polymer and its ammonium salt, and polyvinyl alcohol, a lauryl ammonium sulfate, and polyoxyethylene lauryl ethereal sulfate ammonium, the polyoxyethylene lauryl ether, and polyethylene-glycol monostearate, monoethanolamine, and diethanolamine, etc. are mentioned as what does not contain metal ions. The addition of these dispersants has the desirable range of 0.01 to 5 weight sections to dispersibility, sedimentation tightness, etc. of a particle in a slurry to the cerium oxide particle 100 weight section, and in order to heighten the dispersion effect, it is desirable to put in into a disperser at a particle and coincidence at the time of distributed processing. [ weight ]

[0011] As an approach of making these cerium oxide particles distributing underwater, a homogenizer, an ultrasonic disperser, a ball mill, etc. can be used other than distributed processing by the usual agitator. In order to distribute especially a cerium oxide particle as a particle 1 micrometer or less, it is desirable to use wet dispersers, such as a ball mill, a vibration ball mill, a planet ball mill, and a medium churning type mill. Moreover, the alkaline substance which does not contain metal ions, such as aqueous ammonia, after the time of distributed processing or processing can be added to raise the alkalinity of a slurry.

[0012] Although the cerium oxide abrasive material of this invention may use the above-mentioned slurry as it is, it can add additives, such as N,N-diethylethanolamine, N,N-dimethylethanolamine, and aminoethylethanolamine, and can be made into an abrasive material.

[0013] As the production approach of an inorganic insulator layer that the cerium oxide abrasive material of this invention is used, a constant-pressure CVD method, a plasma-CVD method, etc. are mentioned. The SiO<sub>2</sub> insulator-layer formation by the constant-pressure CVD method uses oxygen:O<sub>2</sub> as mono-silane:SiH<sub>4</sub> and a source of oxygen as a source of Si. It is obtained by making this SiH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> system oxidation reaction perform at low temperature about 400 degrees C or less. When [ at which surface flattening by the elevated-temperature reflow is attained ] doping Lynn:P to accumulate, it is desirable to use SiH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-PH<sub>3</sub> system reactant gas. A plasma-CVD method has the advantage which can perform the chemical reaction which needs an elevated temperature at low temperature under the usual thermal equilibrium. Two, a capacity-coupling mold and an inductive-coupling mold, are mentioned to a plasma evolution method. As reactant gas, the SiH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>O system gas which used N<sub>2</sub>O as SiH<sub>4</sub> and a source of oxygen, and the TEOS-O<sub>2</sub> system gas (TEOS-plasma-CVD method) which used the tetra-ethoxy silane (TEOS) for the source of Si are mentioned as a source of Si. 250 degrees C - 400 degrees C and reaction pressure have [ substrate temperature ] the desirable range of 67-400Pa. Thus, elements, such as Lynn and boron, may be doped by SiO<sub>2</sub> insulator layer of this invention.

[0014] The substrate with which the SiO<sub>2</sub> insulator-layer layer was formed as a predetermined substrate on semi-conductor substrates, such as a semi-conductor substrate, i.e., a circuit element, a semi-conductor substrate of the phase where the circuit pattern was formed, and a semi-conductor substrate of the phase where the circuit element was formed, can be used. By grinding the SiO<sub>2</sub> insulator-layer layer formed on such a semi-conductor substrate by the above-mentioned cerium oxide abrasive material, the irregularity of a SiO<sub>2</sub> insulator-layer layer front face is canceled, and it crosses all over a semi-conductor substrate, and considers as a smooth field. Here, the common polish equipment which has an electrode holder holding a semi-conductor substrate and the surface plate (the motor which can change a rotational frequency is attached) which stuck abrasive cloth (pad) as equipment to grind can be used. As abrasive cloth, a common nonwoven fabric, foaming polyurethane, a porosity fluororesin, etc. can be used, and there is especially no limit. Moreover, it is desirable to perform recessing on which a slurry collects to abrasive cloth. Although there is no limit in polish conditions, low

rotation of 100 or less rpm is desirable, and the pressure whose semi-conductor does not jump out of the rotational speed of a surface plate and which is put on a semi-conductor substrate has [ like ] desirable 1kg/cm<sup>2</sup> or less to the appearance which a blemish does not generate after polish. While grinding, a slurry is continuously supplied to abrasive cloth with a pump etc. Although there is no limit in this amount of supply, it is desirable that the front face of abrasive cloth is always covered by the slurry.

[0015] the semi-conductor substrate after polish termination -- a stream -- it is desirable to make it dry, after discarding the waterdrop which adhered on the semi-conductor substrate after washing in inside using the spin dryer etc. well. Thus, by forming the 2nd-layer aluminum wiring on the SiO<sub>2</sub> insulator-layer layer by which flattening was carried out, using the above-mentioned cerium oxide abrasive material after forming SiO<sub>2</sub> insulator layer by the above-mentioned approach again, and grinding between the wiring and on wiring, the irregularity on the front face of an insulator layer is canceled, and it crosses all over a semi-conductor substrate, and considers as a smooth field. this process -- predetermined number \*\*\*\*\* -- by things, the semi-conductor of a desired number of layers is manufactured.

[0016] The cerium oxide abrasive material of this invention not only in SiO<sub>2</sub> insulator layer formed in the semi-conductor substrate Inorganic insulator layers, such as SiO<sub>2</sub> insulator layer formed in the patchboard which has predetermined wiring, glass, and silicon nitride, inorganic electric conduction film, such as photo-mask lens prism, optical glass to obtain, and ITO, -- The optical integrated circuit, the optical switching element, and optical waveguide which consists of glass and a crystalline substance ingredient, It is used in order to grind semi-conductor single crystals, such as single crystals for optics, such as an end face of an optical fiber, and a scintillator, a solid-state-laser single crystal, LED silicon on sapphire for blue laser, SiC and GaP, and GaAS, the glass substrate for magnetic disks, the magnetic head, etc. Thus, the semi-conductor substrate with which SiO<sub>2</sub> insulator layer was formed with the predetermined substrate in this invention, Inorganic insulator layers, such as a patchboard with which SiO<sub>2</sub> insulator layer was formed, glass, and silicon nitride, inorganic electric conduction film, such as photo-mask lens prism, optical glass to obtain, and ITO, -- The optical integrated circuit, the optical switching element, and optical waveguide which consists of glass and a crystalline substance ingredient, Semi-conductor single crystals, such as single crystals for optics, such as an end face of an optical fiber and a scintillator, a solid-state-laser single crystal, LED silicon on sapphire for blue laser, SiC and GaP, and GaAS, the glass substrate for magnetic disks, the magnetic head, etc. are included.

[0017]

[Example]

(Production of a cerium oxide particle) When thermal analysis of a carbonic acid cerium hydrate was performed, it checked that water of crystallization sublimated at 100 degrees C, and oxidation reaction occurred at 300 degrees C. Then, 600g (99.9%) of carbonic acid cerium hydrates was put into the container made from platinum, and the powder of a yellowish-white color was obtained by calcinating in 2-hour air at 400 degrees C. When this powder was identified with the X-ray diffraction method, it checked that it was cerium oxide. When furthermore observed with the transmission electron microscope, primary particle diameter of particle shape was spherical at 10nm, and particle diameter had gathered. However, it was condensing in some places. Then, it ground so that it might become homogeneity by the ball mill method about this powder. It calcinated again at 800 degrees C about this powder for 2 hours. When phase identification was performed for this powder with the X-ray diffraction method, it checked that it was cerium oxide. Moreover, it checked that particle diameter had gathered [ primary particle diameter ] in 200nm with the transmission electron microscope.

[0018] (Production of a cerium oxide slurry) distributing the 80g of the above-mentioned cerium oxide powder in 800g of deionized water, and performing distributed processing to this for 30 minutes by 2300rpm after adding 8g of polyacrylic acid ammonium salt using a planet ball mill (the product made from FURITCHIE, P-trade name 5 mold) -- milk -- the white cerium oxide slurry was obtained. This slurry pH was 9.2, respectively. When the particle size distribution of a slurry were investigated (product made from Master Sizer), mean particle diameter was small 210nm respectively, and the half-value width was also found [ both ] by 100 beingnm and that distribution is comparatively narrow. From this, it checked carrying out mono dispersion by the primary particle.

[0019] (Polish of an insulator layer layer) Si wafer in which SiO<sub>2</sub> insulator layer produced by the TEOS-plasma-CVD method was made to form was set to the electrode holder which stuck the adsorption pad for substrate installation to hold, on the surface plate which stuck the scouring pad made of porosity urethane resin,



the insulator layer side was turned down, the electrode holder was carried, and the weight was carried so that a processing load might become 160 g/cm<sup>2</sup> further. While the above-mentioned cerium oxide slurry (solid content: 2.5wt%) was dropped at the rate of 35 cc/min on the surface plate, the surface plate was rotated for 3 minutes by 30rpm, and the insulator layer was ground. The wafer after polish was removed from the electrode holder, a stream is sufficient and the ultrasonic washing machine washed for 20 more minutes after washing. After washing, the spin dryer removed waterdrop and the wafer was dried for 10 minutes with the 120-degree C dryer. As a result of measuring the thickness change before and behind polish using optical interference type thickness measurement equipment, the 900nm insulator layer was deleted by this polish. It turned out after polish of each slurry that it crosses all over a wafer and has thickness of homogeneity. Moreover, visually in an insulator layer front face, a blemish was not seen.

[0020] 600g (99.9%) of example carbonic acid cerium hydrates of a comparison was calcinated at 800 degrees C in 2 hours. When phase identification was performed for this powder with the X-ray diffraction method, it checked that it was cerium oxide. Moreover, although 90% of particles whose primary particle diameter is 200nm existed by the number with the transmission electron microscope, it turned out that an about 10nm globular form particle also exists in coincidence. The slurry was produced on the same conditions as an example. When the particle size distribution of a slurry were investigated (product made from Master Sizer), mean particle diameter was slightly large compared with 270nm and an example respectively, and, also in the half-value width both, the example showed [ 300nm and distribution ] that it was broadcloth. Although a blemish was not visually seen when SiO<sub>2</sub> insulator layer produced with the TEOS-CVD method on the same conditions as an example was ground, compared with 640nm and an example, an insulator layer was not able to be deleted by the polish for 3 minutes.

[0021]

[Effect of the Invention] The abrasive material of this invention enables it to grind polished surfaces-ed, such as SiO<sub>2</sub> insulator layer, evenly.

---

[Translation done.]